

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-211970

(43)Date of publication of application : 30.11.1984

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 58-086399

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 17.05.1983

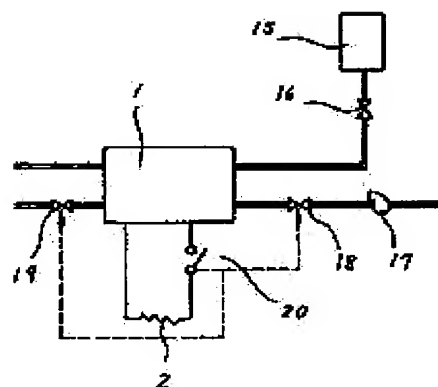
(72)Inventor : HORIBA TATSUO
KITAMI NORIKO
KUMAGAI TERUO
IWAMOTO KAZUO
KAWANA HIDEJIRO
TAKEUCHI SEIJI
KAMO YUICHI
TAMURA KOKI

(54) FUEL CELL GENERATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fuel cell generator with stable cell performance by suppressing the cathode potential and preventing the growth of platinum grains on the cathode when the operation of the fuel cell is interrupted or stopped.

CONSTITUTION: During the cell operation, methanol is fed from a fuel reservoir 15 to a cell proper 1 through a fuel feed valve 16, air is guided by an air blower 17 to the cell proper 1 through an air inlet valve 18, and steam and unreacted air is discharged outside the cell through an air outlet valve 19. When the cell is stopped, the connection of the cell proper 1 and a load circuit 2 is opened by a load switch 20, and in conjunction with it, the air inlet valve 18 and air outlet valve 19 are closed. As a result, the feed of oxygen to an air pole is cut off when the cell operation is stopped, and the potential increase at the air pole can be suppressed. The potential essentially suppressing the reaction at a positive electrode is preferably made 0.9V vs NHE or less.



⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—211970

⑪ Int. Cl.³
H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号
S 7268—5H⑬ 公開 昭和59年(1984)11月30日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 燃料電池発電装置

⑯ 特 願 昭58—86399

⑰ 出 願 昭58(1983)5月17日

⑱ 発 明 者 堀場達雄

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 北見訓子

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 熊谷輝夫

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 岩本一男

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 川名秀治郎

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 武内滯士

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

⑰ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台4丁
目6番地⑱ 代 理 人 弁理士 鶴沼辰之 外2名
最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 燃料電池発電装置

特許請求の範囲

1. 酸性電解液を用い、かつ正極の触媒活性成分に少なくとも白金を用いた燃料電池発電装置において、該装置の目的とする負荷に対する運転を中止又は停止した際に正極での反応を実質的に抑制する電位に保つ手段を備えたことを特徴とする燃料電池発電装置。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記手段が正極電位を0.9 V vs NHE以下に抑制する手段であることを特徴とする燃料電池発電装置。

3. 特許請求の範囲第1項において、前記手段が正極と負極とを短絡又は抵抗器を介して接続する手段であることを特徴とする燃料電池発電装置。

4. 特許請求の範囲第1項において、前記手段が、酸化剤の供給を遮断する手段であることを特徴とする燃料電池発電装置。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は燃料電池発電装置に係り、特に酸性電解液を用い、かつ正極の触媒活性成分に少なくとも白金を用いた装置における運転の中止又は停止時の正極の性能低下を防止するのに好適な燃料電池発電装置に関する。

〔発明の背景〕

硫酸、リン酸などの酸性電解液を用い、白金を触媒として空気、酸素などの酸化剤を反応物質とする正極を有する燃料電池発電装置のうち、室温ないし100℃前後の低温で作動するタイプものにおいて、従来白金触媒粒子の成長についてはほとんど問題とされることはなかつた。これは温度が低いために白金触媒粒子間の焼結による粒子成長が考えにくいためである。従つて、燃料電池の運転停止時には電池の正負電極間は閉路になっており、電池全体は開路電圧を示した状態となつてゐる。そのような状態で停止した方が、電池内に反応物質を蓄積している量の多い液体燃料電池においては燃料利用効率の点からも有利であると考えられていた。

しかし、硫酸、リン酸などの酸性電解液を用いる燃料電池の空気極、酸素極などにおいて100℃以下の低温運転においても白金粒子の成長が観察された。このような白金粒子の成長は、白金触媒の有効表面積を減少させ、白金触媒の活性を低下させることになり、電極の性能を低下させることになる。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消し、カソード（正極）での白金粒子の成長を防止し、電池性能の安定した燃料電池発電装置を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明者らは燃料電池の運転の中止又は停止時、カソード電位が上昇し、かつ白金触媒が硫酸、リン酸等の酸性電解質に接触するために白金粒子が腐食することを見出した。

一般に白金触媒の腐食に関し、"Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution," Pergamon Press (1966) におい

(3)

その粒径は約30Åである。このような微粒子は1粒子中の表面に露出している原子の割合が多くなつて表面エネルギーが増加し、その化学的性質は一般に巨大粒子に比べ活性である。

本発明は燃料電池の運転の中止又は停止した際正極での反応を実質的に抑制する電位に保つ手段を備えたことを特徴する。カソードの電位としての白金が微細粒子である点を考慮すると、特に0.9V vs NHE 以下とすることが望ましい。

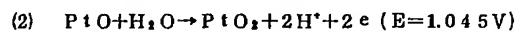
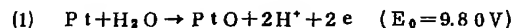
〔発明の実施例〕

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。

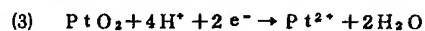
第1図は本発明に係わる燃料電池発電装置の一実施例を示すブロック図である。第1図において1は燃料電池発電装置本体であり、この中には電池本体である積層電池、燃料および酸化剤供給系制御系などが含まれている。2は負荷回路であり、発電装置本体1の出力は、この2において仕事をする。3は短絡回路であり、実質的に電気抵抗が0であるような回路、もしくは、負荷回路2とほ

(5)

てM. Pourbaixは $P_H = 0$ 以下の酸性状態下で白金の腐食が以下のようなメカニズムで進行することを述べている。

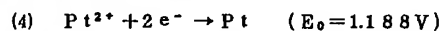


(1), (2)はPtの酸化反応である。このようにまず白金の酸化物が高い電位(>9.80V)と濃い酸の存在下で生成する。



$$(E_0 = 0.837\text{V})$$

(3)は白金の表面に生成した酸化物の溶解反応であり、白金粒子の表面が電解液中へイオンとなつて溶解する過程である。



溶解した白金イオンは(4)によつて還元され白金粒子上に析出し白金粒子が成長する。

この文献に記載されている電位は金板などの白金の巨大粒子の腐食のメカニズムに関するものである。しかし、燃料電池に用いられる白金粒子は炭素粉末上に微細分散担持されたものであり、

(4)

ほぼ同等な抵抗を有する低抵抗の回路である。したがって短絡回路3としては、無抵抗回路、低抵抗回路、低抵抗+コンデンサ回路などとすることができ。負荷回路2と短絡回路3との接続はスイッチ部4で切換えられる。すなわち、燃料電池の負荷運転時にはA-B、D-Eの接続となり、燃料電池の目的とする負荷に対する運転の中止又は停止した際、A-C、D-Fの接続となる。この結果、運転の中止又は停止時にはカソードにおける電位上昇が防止され、カソードにおける白金粒子の成長が抑えられる。

第2図は燃料電池としての酸性電解液型メタノール-空気燃料電池の基本構造を示す。第2図において5が燃料極、すなわちメタノール極であり、6が空気極である。両電極5、6の間にはイオン交換膜7が設けてあり、燃料であるメタノールの空気極6への拡散を阻止している。両電極5、6間の電子授受は集電体14と各電極との接触によつて可能となつている。燃料であるメタノールは電解質である硫酸とともに水溶液となつて、アノ

(6)

ライトとして燃料室8へ燃料入口9より供給される。メタノール極5上で反応生成した二酸化炭素は排ガス出口10より排出される。空気極6は空気室11に接しており、空気室11へは空気入口12より空気が供給され、空気極6上で生成した水は水蒸気となつて未反応の空気とともに排ガス出口13より排出される。なお第2図は電池の基本構造である単電池の構造を示すものであり、実際の積層電池はこの基本構造を多数重ねて形成されている。

ここでメタノール極5、空気極6ともキャボット社製カーボンブラックXC-72Rに白金を30%微細均一担持したものを触媒粉末に用い、これをポリテトラフルオロエチレン(PTFE)微粉末を結着剤として多孔性炭素不織布基体上に塗布し、窒素中300~350℃で0.5~2h焼成して作製した。なおPTFE量は触媒に対して、メタノール極で5~10%、空気極で15~30%とした。得られた電極とデュボン社製陽イオン交換膜Nafion 425を組み合わせ、更にタンタ

(7)

H', G'でもIと同等以上の少ない性能の低下となることがわかる。この試験ののち、電池を解体して調べてみると、H, Gでは空気極で白金粒子の成長が観察され、性能を低下していた。従つて、G, Hの性能の低下は主として空気極の性能の低下によるものであり、それは電池を開路にして放置している間に空気極の電位が向上し、白金粒子が成長したためである。更に、G', H'でIと同等以上の性能が得られたことは、運転停止中、電池の正負両極を短絡することによつて空気極の電位上昇を抑え、白金粒子の成長を防止できたことに示すものといえる。

次に酸性電解液型メタノール-空気燃料電池の代りに酸性電解液型水素-空気燃料電池について各運転モードにおける電池性能を測定した。この場合その電池の基本構造は第2図と概ね同一である。異なる点は燃料極5がガス電極であるため、空気極と同一のものになること、正負両極間のイオン交換膜7が不要となり、単に両電極の接触を防げるだけのセパレータがあれば十分であること

(9)

ル金網または黒鉛板などを集電体として単電池を構成した。アノライトには3 mol/lの硫酸と1 mol/lのメタノールを含む水溶液を用い、液ポンプで供給した。空気はエアーポンプで送風した。このようにして電池を60℃に保ち後記する各運転モードで運転し、そのときの電池性能の変化を測定した。

電池の各運転モードを第3図に示す。第3図中、Gは100時間中90時間休止し、10時間運転するモードであり、第3図中、Hは100時間中90時間運転し、10時間休止するモードであり、第3図中、Iは60 mA/cm²の一定電流密度で連続放電するモードである。またG, Hの運転モードについては、休止時間中も第1図のA-B, D-E接続である。運転休止中、第1図のA-C, D-Fの接続により電池の正負両極間を短絡した運転モードをそれぞれG', H'とする。各運転モードでの電池性能の経時変化を第4図に示す。

第4図よりGおよびHでの性能の低下が大きいのに対し、Iの低下が小さいことがわかる。また

(8)

の2点である。電解液に3 mol/lの硫酸を用い、燃料室8に水素を、空気室11に空気をそれぞれ供給し、この電池を運転した。運転モードは第3図に示したG, H, I並びに前記実施例1のG'およびH'である。これらの各運転モードにおける電池性能の経時変化を第5図に示す。第4図と同様にGの性能低下が大きく、Hがこれに次ぎ、I, H', G'の性能低下は小さいことがわかる。

第5図から、酸性電解液型水素-空気燃料電池の場合にも運転停止中、電池の正負両極間を短絡させることによつて空気極の電位上昇を抑え、白金粒子の成長を防止できることがわかる。

第6図は本発明に係る燃料電池発電装置の他の実施例を示すブロックである。第6図において、電池運転中、燃料だめ(メタノール)15から燃料供給バルブ16を介して電池本体1へメタノールが供給され、また空気ブロウ17により空気入口バルブ(電磁弁)18を介して電池本体1へ空気が導入され、水蒸気と未反応空気は空気出口バルブ(電磁弁)19を介して電池本体外に排出さ

(10)

れる。

電池運転の停止時、負荷スイッチ20により電池本体1と負荷回路2との接続は開放される。本実施例において負荷スイッチ20の作動に基づいて空気入口バルブ18および空気出口バルブ19を自動的に開閉する回路が設けられており、負荷スイッチ20の開放により空気入口バルブ18および空気出口バルブ19が閉じられる。この結果、電池の運転停止時、空気極への酸素の供給が断たれることになる。電池運転停止中、カソード（空気極）が高い電位となるのは空気極の活物質である酸素の存在によつて保持されるので、酸素の供給を遮断することによつて空気極における電位上昇を抑えることができる。

第6図に示す実施例においても電池本体1部分は酸性電解液型メタノール-空気燃料電池および酸性電解液型水素-空気燃料電池のいずれでも同様の効果を発揮する。

前記実施例において、酸化剤としては空気を用いたが、酸素を用いることも可能である。また酸

(11)

ール-空気燃料電池の基本構造の断面模式図、第3図は(G)(H)(I)は電池の試験運転モードを示す図、第4図は酸性電解液型メタノール-空気燃料電池の各運転モードにおける性能の経時変化を示す図、第5図は酸性電解液型水素-空気燃料の各運転モードにおける性能の経時変化を示す図、第6図は本発明に係る燃料電池発電装置の運転系統の他の例を示すブロック図である。

1…燃料電池発電装置本体、2…負荷回路、3…短絡回路、5…メタノール極、6…空気極、7…イオン交換膜、14…集電体、18…空気入口バルブ（電磁弁）、19…空気出口バルブ（電磁弁）、20…負荷スイッチ。

代理人 弁理士 鶴沼辰之

(13)

性電解質は硫酸の他にリン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などを用いることができる。すなわち本発明はすべてのタイプの酸性電解液型燃料電池に対し適用することができる。

更に運転停止時の正負両極の短絡、又は運転停止時の酸化剤の供給遮断の手段は本発明における実施例であり、本発明は、電池運転の中止又は停止時、正極で $\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の反応が実質的に起らない電位、望ましくは、 0.9V vs. NHE 以下に抑える手段を有する限りこれらをすべて包含するものである。

〔発明の効果〕

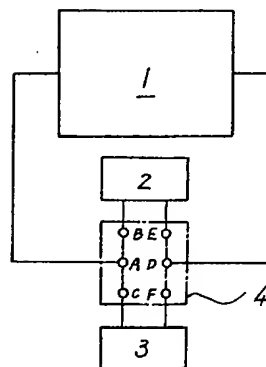
以上のように本発明によれば、装置の目的とする負荷に対する運転の中止又は停止した際における正極での電位上昇を抑え、正極での白金粒子の成長を防止することができるので電池性能が長期的に安定する。

図面の簡単な説明

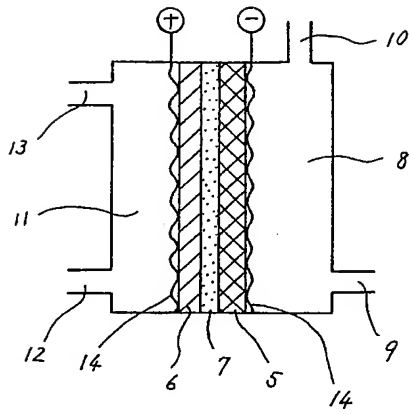
第1図は本発明に係る燃料電池発電装置の運転系統の一例を示すブロック図、第2図はメタノ

(12)

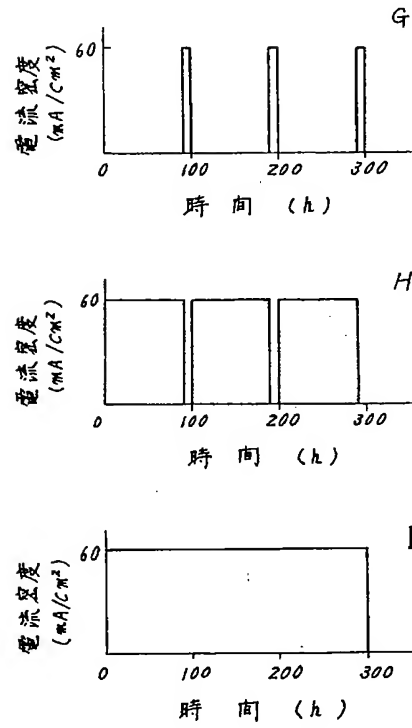
第1図



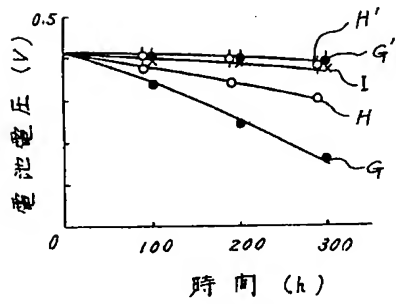
第2図



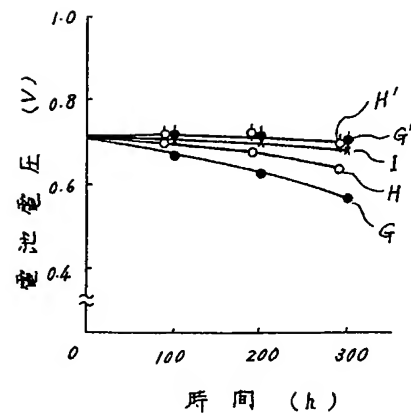
第3図



第4図



第5図



第 1 頁の続き

⑫発 明 者 加茂友一
 日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号株式
 会社日立製作所日立研究所内

⑬発 明 者 田村弘毅
 日立市幸町 3 丁目 1 番 1 号株式
 会社日立製作所日立研究所内

第 6 図

